I. Über ein höheres Schwefeloxyd
II. Über Nebenprodukte bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure-monoäthylester

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Alfred Maritz
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

I. Über ein höheres Schwefeloxyd
II. Über Nebenprodukte bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure-monoäthylester

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Alfred Maritz
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 7. Februar 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Alfred Maritz* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. Febr. 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

I. „*Über ein höheres Schwefeloxyd*“

II. „*Über Nebenprodukte bei der Elektrolyse von Bernsteinsäuremonoäthylester*“

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII, Fasciculus Primus und Tertius, 1939.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0068

Über das Schwefeltetroxyd SO_4.

1. Einleitung.

In einer Reihe von Untersuchungen[1]) wurde früher gezeigt, dass bei der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten oder auf Schwefelsäure neben Peroxy-disulfat bzw. Peroxy-dischwefelsäure ein höheres, unbeständiges, von Peroxy-monoschwefelsäure verschiedenes Schwefeloxyd entsteht, das charakteristische Oxydationen hervorruft, das aber aus den Lösungen, in denen es nur einen kleinen Anteil ausmacht, nicht isoliert werden konnte. Wir nahmen an, es handle sich um das schon von andern Forschern[2]) vermutete Schwefeltetroxyd SO_4.

Als nun vor einigen Jahren *R. Schwarz* und *H. Achenbach*[3]) durch Einwirkung der Glimmentladung auf Gemische von Schwefeldioxyd und Sauerstoff das Schwefeltetroxyd, wenn auch nur in kleinen Mengen, rein darstellten und sein Molekulargewicht, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmten, so interessierte es uns, einen Vergleich dieses Stoffes mit dem von uns nur in Lösung erhaltenen labilen höheren Schwefeloxyd durchzuführen. Wir stellten darum einerseits Schwefeltetroxyd durch elektrische Entladung dar, lösten es dann in Kaliumbisulfatlösung, um ähnliche Verhältnisse zu haben wie bei einer mit Fluor behandelten Kaliumbisulfatlösung, und unterwarfen es einer Reihe von qualitativen und quantitativen Proben; andererseits stellten wir Lösungen des unbeständigen höheren Schwefeloxyds durch Einleiten von Fluor in Kaliumbisulfatlösung her und unterwarfen diese den gleichen Proben.

2. Darstellung von Schwefeltetroxyd durch elektrische Entladungen.

R. Schwarz und *H. Achenbach* ist es gelungen, mit Hilfe der Glimmentladung reines Schwefeltetroxyd darzustellen. Zu diesem

---

[1]) *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, Helv. **9**, 602 (1926); *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen*, Helv. **10**, 553 (1927); *Fr. Fichter* und *A. Goldach*, Helv. **13**, 378 (1930).

[2]) *M. Berthelot*, C. r. **86**, 277, 288 (1878); *F. Meyer, G. Bailleul, G. Henkel*, B. **55**, 2923 (1922); *J. Maisin*, Bl. Soc. chim. Belg. **37**, 326 (1925).

[3]) Z. anorg. Ch. **219**, 271 (1934).

Behufe musste aber der Druck des Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zur Erzielung des nötigen Leitvermögens auf 0,5 mm Quecksilbersäule herabgesetzt werden, wodurch das Gewicht des Schwefeltetroxyds bei sechsstündiger Versuchsdauer nur etwa 0,1 g erreicht.

Wir haben darum versucht, die Darstellung des Schwefeltetroxyds im Ozonisator nach *Meyer*, *Bailleul* und *Henkel* zu verbessern. Jene Autoren erzielten nur Gemische von Schwefeltetroxyd mit Schwefeltrioxyd, deren Tetroxydgehalt im günstigsten Fall dem Verhältnis von $2\,SO_4$ auf $1\,SO_3$ oder etwa der Formel S_3O_{11} entsprach.

Unser Ozonisator besass eine wirksame Länge von 200 mm; der äussere Durchmesser der mit Hilfe eines Normalschliffs eingesetzten inneren Röhre war 35 mm, der innere Durchmesser der äusseren Röhre war 37 mm, der Abstand also ringsherum 1 mm. Zur Verbesserung der Ozonausbeute wurde das innere Rohr von innen und das äussere Rohr von aussen mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Die beiden Gase Sauerstoff und Schwefeldioxyd wurden vor dem Eintritt in den Entladungsraum gründlich getrocknet, zuletzt mit konz. Schwefelsäure und mit Phosphorpentoxyd; ihre Menge wurde mit Hilfe von Manometern kontrolliert. Das beste Strömungs- und Mischungsverhältnis ermittelten wir zu 0,4 Liter Schwefeldioxyd und 10 Liter Sauerstoff in der Stunde. Hinter dem Ozonisator folgte zum Schutz gegen Feuchtigkeit nochmals eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und dann eine solche mit Sodalösung zur Aufnahme des unverbundenen Schwefeldioxyds. Die verschiedenen Waschflaschen waren teils durch Schliffe, teils durch Zusammenschmelzen miteinander verbunden. Die Spannung des städtischen Wechselstroms wurde durch einen Transformator auf 8000 Volt gebracht.

Nach etwa 4 Stunden traten in dem Zwischenraum zwischen den beiden Glasröhren farblose Krystalle auf, die beim Herausnehmen des Entladungsrohres aus der Kältemischung bald schmolzen (Smp. des SO_4 nach *R. Schwarz* und *H. Achenbach* $+3^0$). Das feste weisse Produkt verpufft beim Reiben, wie dies auch *Meyer*, *Bailleul* und *Henkel* beobachtet haben.

Der nach $8\frac{1}{2}$ Stunden entstandene weisse Überzug der Entladungsröhre wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf Eis gegossen und mit Kaliumjodid umgesetzt, wonach 91,68 cm^3 0,1-n. Natriumthiosulfat verbraucht wurden, entsprechend 0,44 g SO_4. Die schwefelsaure Lösung oxydiert verdünnte Mangan(II)-sulfatlösung sofort zu Permangansäure und Anilin zu Nitrosobenzol.

Beim Zusammenbringen der schwefelsauren Lösung des weissen Stoffes mit Kaliumjodid scheidet sich, wie schon bemerkt, sofort Jod ab. Lässt man einen derartigen Ansatz aber über Nacht stehen, so verbraucht er ein grösseres Volumen von Thiosulfatlösung, genau wie die mit Fluor aus Kaliumbisulfatlösung erhaltenen Proben; das unmittelbar abgeschiedene Jod entspricht dem Schwefeltetroxyd, das nachträglich abgeschiedene der Peroxy-dischwefelsäure. Tabelle I zeigt die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Ozonisierungsdauer.

Über das Verhältnis 5 : 1 sind wir nicht hinausgekommen. Schreibt man anstatt $H_2S_2O_8$ ihr Anhydrid S_2O_7, das seinerseits zerlegt werden kann in $SO_4 + SO_3$, so wären wir beim 12-stündigen Versuch zu einer Mischung von $6\,SO_4 : 1\,SO_3$, also nahezu zu reinem SO_4 gelangt.

Tabelle I.

Versuchs-dauer	sofort titriert cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	nach 12 Std. titriert cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Verh. des sofort ausgeschiedenen J_2 zum nachträglich ausgeschiedenen J_2	Verh. SO_4 zu $H_2S_2O_8$
4 Stdn.	1,98	3,85	1,98 : 1,87	~1 : 1
6 „	9,72	15,73	9,72 : 6,01	~1,5 : 1
8 „	19,44	26,34	19,44 : 6,90	~3 : 1
10 „	45,71	55,84	45,71 : 10,13	~4,5 : 1
12 „	50,20	59,91	50,20 : 9,71	~5 : 1

Diese Analysenmethode ist aber insofern nicht zuverlässig, als begreiflicherweise bei der ersten Titration nicht nur das tatsächlich vorhandene Schwefeltetroxyd, sondern auch ein Teil der Peroxy--dischwefelsäure miterfasst wird, was ein zu günstiges Bild ergibt. Wir haben darum in einer andern Versuchsreihe das Produkt einer 10-stündigen Ozonisierung sofort durch Einsaugen eisgekühlter Kaliumjodidlösung umgesetzt, die Lösung in zwei Teile geteilt, den einen Teil mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung titriert und den andern Teil nach Wegkochen des Jods mit Bariumchlorid gefällt.

Tabelle II.

Jodometr. Titration cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	entsprechend SO_4 g	$BaSO_4$ g	entsprechend Gesamt-SO_4''	Differenz	entsprechend SO_3	Verhältnis $SO_4 : SO_3$
46,21	0,2219	0,7150	0,2942	0,0723	0,0603	2,22 : 0,6 3,7 : 1
45,50	0,2185	0,7043	0,2898	0,0713	0,0594	2,18 : 0,59 3,68 : 1

Wir erhalten somit ein ungefähres Verhältnis von mindestens $3\,SO_4$ auf $1\,SO_3$ (S_4O_{15}), das wesentlich höheren Gehalten an SO_4 entspricht als das von *Meyer*, *Bailleul* und *Henkel* gefundene von $2\,SO_4$ auf $1\,SO_3$ (S_3O_{11}).

3. Verhalten der Lösungen von Schwefeltetroxyd in Kaliumbisulfat beim Stehen.

Bei den fluorierten Kaliumbisulfatlösungen haben *Fichter* und *Goldach*[1]) gefunden, dass die durch unmittelbare Abscheidung von Jod messbare Menge von Schwefeltetroxyd mit der Zeit rasch abnimmt, während die Menge des erst über Nacht Jod abscheidenden Peroxy-disulfats bei Zimmertemperatur mit der Zeit zunimmt.

[1]) Helv. **13**, 381 (1930).

Ganz Ähnliches beobachteten wir an dem im Ozonisator hergestellten Schwefeltetroxyd, das in Kaliumbisulfatlösung gelöst wurde.

Die erhaltene Lösung wurde halbiert, und in der ersten Hälfte sofort titriert und nach 12 Stunden titriert; die Summe beider Titrationen gibt die Gesamtoxydationskraft, die erste entspricht im wesentlichen dem Schwefeltetroxyd, die zweite der Peroxydischwefelsäure. Die zweite Hälfte der Lösung wurde erst nach 12 Stunden titriert, und nach weiteren 12 Stunden nachtitriert. Tabelle III vereinigt 3 derartige Versuche; die Zahlen bedeuten cm^3 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung.

Tabelle III.

Vers. 1. I. Hälfte	sofort titriert	nach 12 Stdn. titriert	Summe
	15,50	2,21	17,71
II. Hälfte	nach 12 Stdn.	nach 24 Stdn.	
	10,20	7,71	17,91[1])
Vers. 2. I. Hälfte	sofort	nach 12 Stdn.	
	16,08	5,65	21,73
II. Hälfte	nach 12 Stdn.	nach 24 Stdn.	
	12,12	9,80	21,92[1])
Vers. 3. I. Hälfte	sofort	nach 12 Stdn.	
	16,60	4,76	21,36
II. Hälfte	nach 12 Stdn.	nach 24 Stdn.	
	10,90	11,27	22,17[1])

Das Verhalten der Lösungen von Schwefeltetroxyd in Kaliumbisulfat entspricht also vollständig demjenigen der fluorierten Lösungen.

4. Titrationsversuche nach *K. Gleu*[2]).

Von *Karl Gleu* stammt eine Methode, um Peroxy-monoschwefelsäure, Hydroperoxyd und Peroxy-dischwefelsäure nebeneinander zu bestimmen. In unsern Lösungen von Schwefeltetroxyd in Kaliumbisulfat oder in den durch Fluorierung von Kaliumbisulfat erhaltenen Lösungen lässt sich zwar Peroxy-monoschwefelsäure nicht nachweisen, und Hydroperoxyd ist wenigstens in den frischen Lösungen nicht oder kaum enthalten, denn sonst gelänge die Oxydation von Mangan(II)-sulfat zu Permangansäure nicht. Rein formelmässig hängt aber Schwefeltetroxyd mit Peroxy-monoschwefelsäure zusammen, indem letztere sich vom Tetroxyd nur durch den Gehalt von Wasser unterscheidet, und wenn in einer Lösung Peroxy-monoschwefelsäure auftritt, so wird auch Hydroperoxyd nicht fehlen.

Nach *Gleu* versetzt man die Mischung der drei Oxydationsmittel mit arseniger Säure und reichlich mit Kaliumbromid; die Peroxy-monoschwefelsäure setzt Brom in

[1]) Die scheinbare Vergrösserung der Summe ist darauf zurückzuführen, dass bei der Titration die II. Hälfte nochmals in 4 Teile unterteilt wurde, so dass Ablesefehler stark ins Gewicht fallen. [2]) Z. anorg. Ch. **195**, 61 (1931).

Freiheit und dieses oxydiert die arsenige Säure. Man titriert mit Kaliumbromat bis zum Auftreten von freiem Brom zurück und erfährt so die Menge der unverbrauchten arsenigen Säure.

Hierauf gibt man Mangan(II)-sulfat zu und titriert nun mit Kaliumpermanganat das Hydroperoxyd, wobei wieder die Gelbfärbung durch Brom den Endpunkt der Titration anzeigt.

Zum Schluss wird nochmals arsenige Säure zugegeben und erwärmt, wodurch die Peroxy-dischwefelsäure zur Einwirkung gebracht wird. Durch Zurücktitrieren mit Kaliumbromat wird wiederum die Menge der unverbrauchten arsenigen Säure ermittelt.

In Tabelle IV stellen wir nun nebeneinander die Ergebnisse derartiger Titrationen, einerseits mit Lösungen von Schwefeltetroxyd in Kaliumbisulfat, andrerseits mit fluorierten Lösungen von Kaliumbisulfat. Die Zahlen sind cm^3 0,1-n. Lösung.

Tabelle IV.

	SO_4 in $KHSO_4$		SO_4 in $KHSO_4$+HF	
	Direkt	nach 105 Stdn.	Direkt	nach 109 Stdn.
H_2SO_5 . .	10,13	8,32	21,04	17,76
H_2O_2 . . .	0,27	0,12	0,16	0,08
$H_2S_2O_8$ . .	10,61	12,56	22,46	27,56
	Fluorierte Kaliumbisulfatlösung[1])			
	Direkt	nach 65 Stdn.	Direkt	nach 48½ Stdn.
H_2SO_5 . .	9,30	0,40	16,79	1,24
H_2O_2 . . .	0,92	1,00	1,00	1,20
$H_2S_2O_8$ . .	3,67	10,80	2,38	7,76

Man ersieht aus der Zusammenstellung, dass die beiden Arten von Lösungen sich ähneln, und dass in beiden Systemen die Zunahme des Peroxy-disulfats mit der Zeit deutlich ist; die Steigerung ist bei den fluorierten Lösungen viel ausgeprägter. Ebenso kommt dort die Abnahme der Peroxy-monoschwefelsäure bzw. des Schwefeltetroxyds stärker zum Ausdruck.

Wir haben geprüft, ob der Gehalt der fluorierten Lösungen an Flussäure diesen Unterschied bedingen kann; doch hat der in Tabelle IV aufgenommene Versuch mit Zusatz von ⅓ Volumen starker Flussäure nichts wesentlich anderes gegeben.

Das Vorhandensein von Flussäure dürfte bewirken, dass die Oxydation von Mangan(II)-sulfat mit den fluorierten Lösungen sicherer eintritt. *A. Travers*[2]) hat dies an Mischungen von Peroxy-disulfat und Flussäure beobachtet und auf die Stabilisierung der als Zwischenprodukt nötigen Mangan(III)-ionen durch die Fluorionen zurückgeführt.

Der Unterschied im Verhalten der fluorierten Lösungen ist wohl nur graduell, nicht grundsätzlich, und kann vielleicht darauf zurück-

[1]) Nach *Fichter* und *Goldach*, loc. cit., hergestellt.

[2]) Bl. [4] **37**, 456 (1925).

geführt werden, dass mit Fluor unmittelbar die höchste Oxydationsstufe SO_4 erreicht wird, während bei der Ozonisierung stets nur Gemenge von Schwefeltetroxyd mit Schwefeltrioxyd erhalten werden.

Wir haben uns zum Schluss die Frage vorgelegt, ob der Unterschied zwischen Schwefeltetroxyd und den fluorierten Lösungen darin besteht, dass sich bei der Einwirkung von Fluor- auf Schwefelsäure ein hochoxydiertes Tetroxyd-fluorid SO_4F_2 bildet, entsprechend dem Nitrylfluorid NO_3F von *G. H. Cady*[1]), *D. M. Yost* und *Beerbower*[2]) und von *O. Ruff* und *W. Kwasnik*[3]). Wir liessen darum Fluor auf konz. Schwefelsäure in einer Quarzapparatur einwirken. In den mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen kondensierte sich dabei wohl Fluor, aber keine Schwefelverbindung. Wenn ein Schwefeltetroxyd-fluorid existiert, so ist es demnach nicht flüchtig.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Es wird ein Apparat beschrieben, mit dessen Hilfe aus einer Mischung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch elektrische Entladung ein höheres Schwefeloxyd von der Formel $3\,SO_4 + 1\,SO_3$ (S_4O_{15}) oder noch sauerstoffreichere Präparate dargestellt werden können. Solche höheren Schwefeloxyde geben die gleichen qualitativen Reaktionen wie fluorierte Bisulfatlösungen.

b) Die durch Entladung hergestellten höheren Schwefeloxyde, in Kaliumsulfatlösung gelöst, verhalten sich ähnlich wie fluorierte Kaliumbisulfatlösungen, indem beim Stehen ihr Gehalt an Schwefeltetroxyd ab-, ihr Gehalt an Peroxy-disulfat zunimmt.

c) Der Vergleich von Lösungen des durch Ozonisierung erhaltenen höheren Schwefeloxyds und der fluorierten Lösungen von Kaliumbisulfat zeigt, dass in den letzteren der Gehalt an Schwefeltetroxyd beim Stehen rascher abnimmt, vielleicht weil es in höherer Konzentration vorliegt.

d) Versuche zur Isolierung eines Schwefeltetroxyd-fluorids SO_4F_2 haben ergeben, dass diese Verbindung, wenn sie existiert, nicht flüchtig ist.

---

[1]) Am. Soc. **56**, 2635 (1934).
[2]) Am. Soc. **57**, 782 (1935).
[3]) Z. angew. Ch. **48**, 238 (1935).

Trimesinsäure-triäthylester als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure-monoäthylester.

Die klassische elektrochemische Synthese des Adipinsäure-esters aus Bernsteinsäure-monoäthylester I nach *Alex. Crum Brown* und *J. Walker*[1]) ist von *L. Bouveault*[2]) in Bezug auf Nebenprodukte durchgearbeitet worden. Unter diesen trat ein hochsiedender Ester der Formel $C_{15}H_{26}O_6$ auf, der als Triäthylester einer Tricarbonsäure $C_9H_{14}O_6$ aufgefasst wurde; doch gelang es nicht, die Struktur der Säure aufzuklären. Da uns diese Frage im Hinblick auf den Mechanismus der Elektrosynthese von Wichtigkeit erschien, wollten wir den Ester $C_{15}H_{26}O_6$ näher untersuchen, umsomehr, als *Fr. Fichter* und *Jules Heer*[3]) bei der Nachahmung der Elektrosynthese des Adipinsäure-esters durch Oxydation von Bernsteinsäure-monoäthylester mit Kaliumpersulfat ein etwas anders zusammengesetztes hochsiedendes Nebenprodukt, $C_{13}H_{22}O_6$, gewonnen hatten.

Wir erhielten nun in der Tat den von *Bouveault* entdeckten Ester; aber es ist nicht leicht, ihn in reinem Zustand darzustellen. Er muss vollständig von dem im Verlauf der Elektrolyse entstehenden Bernsteinsäure-diäthylester (Sdp.$_{15\ mm}$ 104—105°) sowie vom Adipinsäure-diäthylester (Sdp.$_{14\ mm}$ 130°) getrennt werden, was trotz des viel höheren Siedepunkts ($C_{15}H_{26}O_6$ Sdp.$_{10\ mm}$ 195—205°) nur durch langwieriges Fraktionieren gelingt. Es tritt aber noch ein weiterer Stoff auf, den *Bouveault* anscheinend nicht beobachtet hat, und der die Reinigung des Esters $C_{15}H_{26}O_6$ erschwert. Beim Fraktionieren scheiden sich nämlich kleine Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester den Smp. 134—134,5° aufweisen und die der Analyse nach Trimesinsäure-triäthylester[4]) V sind:

4,300; 4,290 mg Subst. gaben 9,695; 9,605 mg CO_2 und 2,460; 2,445 mg H_2O
0,1648 g Subst. verbrauchten zur Verseifung 16,2 cm³ 0,1-n. methylalkohol. NaOH

$C_{15}H_{18}O_6$ (294,18)	Ber. C 61,20	H 6,16%	Äquiv.-Gew.	96,05
	Gef. „ 61,49; 61,06	„ 6,10; 6,38%	„ „	101,7

[1]) A. **274**, 48 (1893).
[2]) Bl. [3] **29**, 1043 (1903).
[3]) Helv. **19**, 151 (1936).
[4]) Smp. 133—134,5°, *Reformatski*, Ж. **30**, 280 (1898); 133—134°, *W. Wislicenus, M. v. Wrangell*, A. **381**, 372 (1911).

Die durch Verseifung gewonnene Trimesinsäure schmilzt erst oberhalb 350° und sublimiert, ohne zu verkohlen.

4.110: 3.375 mg Subst. gaben 7.595; 6.260 mg CO_2 und 1,420; 1,130 mg H_2O

$C_9H_6O_6$	Ber. C 51,42	H 2,88%
	Gef. „ 50,40; 50,59	„ 3,86; 3,74%

Der von *Bouveault* entdeckte Ester gab bei der Elementaranalyse etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte; er zeigte auch nie einen scharfen, einheitlichen Siedepunkt.

4.400: 4,020 mg Subst. gaben 9,475; 8,645 mg CO_2 und 3,390; 3,125 mg H_2O

$C_{15}H_{26}O_6$	Ber. C 59,56	H 8,67%
	Gef. „ 58,73; 58,65	„ 8,62; 8,69%

Bei der Verseifung liefert er eine braun werdende Säure, die nicht krystallisieren wollte, und deren Untersuchung wir darum einstweilen ausgestellt haben.

Theoretisches.

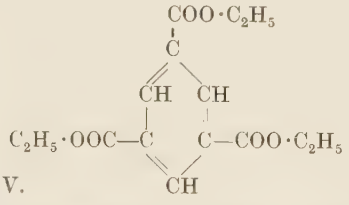
Wie *L. Bouveault* festgestellt hat, unterliegt der Bernsteinsäure-monoäthylester bei der Elektrolyse nicht nur der *Kolbe*'schen, sondern auch der *Hofer-Moest*'schen Reaktion und liefert auf Grund der letzteren β-Oxypropionsäure-ester II und Acrylsäure-ester III.

I. $C_2H_5OOC{\cdot}CH_2{-}CH_2{\cdot}COOH$ II. $C_2H_5{\cdot}OOC{-}CH_2{-}CH_2OH$

III. $C_2H_5{\cdot}OOC{-}CH{=}CH_2$

Dem β-Oxypropionsäure-ester ist an der Anode Gelegenheit geboten, sich zu Formyl-essigester IV zu oxydieren; dieser aber erleidet nach den Beobachtungen von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*[1]) leicht Kondensation zum Formyl-glutaconsäure-ester und zum Trimesinsäure-triäthylester V:

II. $C_2H_5{\cdot}OOC{-}CH_2{-}CH_2OH \longrightarrow$ IV. $C_2H_5{\cdot}OOC{-}CH_2{-}CHO \longrightarrow$



V.

So erscheint die Entstehung dieses cyclischen Esters bei der Elektrolyse des Bernsteinsäure-monoäthylesters als eine natürliche Folge der wohlbekannten Oxydationswirkungen der Anode.

Formuliert man die Elektrolyse des Bernsteinsäure-monoäthylesters ohne Rücksicht auf die Konstitution der entstehenden Verbindungen mit empirischen Formeln, so bilden die drei Stoffe Adipin-

[1]) A. **316**, 34 (1901).

säure-diäthylester, *Bouveault*-Ester und Trimesinsäure-triäthylester drei Stufen der Oxydation:

$$2\,C_6H_{10}O_4 + O = C_{10}H_{18}O_4 + 2\,CO_2 + H_2O$$
$$3\,C_6H_{10}O_4 + 2\,O = C_{15}H_{26}O_6 + 3\,CO_2 + 2\,H_2O$$
$$3\,C_6H_{10}O_4 + 6\,O = C_{15}H_{18}O_6 + 3\,CO_2 + 6\,H_2O$$

und beweisen damit die innige Verknüpfung der *Kolbe*'schen bzw. *Crum Brown-Walker*'schen Elektrosynthesen mit Oxydationsvorgängen.

Dass die eben vorgetragene Hypothese der Bildung des Trimesinsäure-triäthylesters brauchbar ist, haben wir durch elektrochemische Versuche bewiesen[1]). β-Oxy-propionsäure-ester wurde in einer Mischung von 5 Teilen Methylalkohol und 1 Teil Wasser bei Gegenwart von Kaliumsuccinat an einer Platinanode oxydiert und gab eine kleine Menge von Krystallen, die nach Umkrystallisieren aus Essigester den Smp. 132° zeigten und somit mit dem Trimesinsäure-triäthylester identisch waren.

[1]) Bei denen uns Dr. *W. Schoenauer* wirksam unterstützt hat.

Curriculum vitae.

Ich, *Alfred Maritz* von Basel, wurde als Sohn des Karl Maritz, Post-Bureauchef in Basel, und seiner Gattin Lucia, geb. Della-Bona am 1. Dezember 1912 in Basel geboren.

Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule und der unteren Realschule besuchte ich die Kantonale Handelsschule Basel, wo ich 1931 das Maturitätszeugnis erwarb. Hierauf begann ich mein Chemiestudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Wintersemester 1933/34 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Bis Ende Sommersemester 1935 arbeitete ich nun auf dem Gebiete der organischen Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Nachdem ich das Vorexamen in organischer Chemie abgelegt hatte, begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter die vorliegende Arbeit, die im November 1938 ihren Abschluss fand.

Meine Teilexamina in Botanik, physikalischer Chemie und Mineralogie bestand ich bei den Herren Professoren G. Senn, A. L. Bernoulli und M. Reinhard.

Im Frühjahr 1937 bestand ich das wissenschaftliche Oberlehrerexamen in den Fächern Chemie, Zoologie und Botanik bei den Herren Professoren Fr. Fichter, A. Portmann und G. Senn. Vom Sommersemester 1937 bis zum Sommersemester 1938 absolvierte ich das Basler Lehrerseminar, wo ich im März 1938 das Oberlehrerdiplom erwarb. Seit dem Dezember 1937 hatte ich ausserdem vertretungsweise den Chemieunterricht an den hiesigen Gymnasien, Humanistisches-, Real- und Math.-nat. Gymnasium, und an der Kantonalen Handelsschule zu erteilen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: W. Barth, A. L. Bernoulli, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, M. Geiger, R. Geigy, H. Gschwind, P. Haeberlin, A. Hagenbach, E. Handschin, H. Hediger, F. Leuthardt, E. Miescher, A. Portmann, M. Reinhard, H. Ritschl, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, G. Senn, W. Vischer, H. Schmalenbach und M. Wehrli.

Allen diesen Herren danke ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen bestens. Es ist mir eine besonders angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen für meine Dissertationsarbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.